

sen werden. Bei Nullabgleich des Galvanometerstromes gilt

$$I_1/I_0 = R_1/R_2.$$

Vorteile der Schaltung: Der Nullabgleich wird im Idealfall durch Emissionsschwankungen nicht beeinflusst. Die relative Meßgenauigkeit des Druckes entspricht der des Widerstandsverhältnisses; sie erreicht bei Verwendung eines Dekadenwiderstandes R_2 also ohne Schwierigkeit 1 ‰. Man bleibt unabhängig von dem bei einer Ausschlagmessung möglichen Skalenfehler sowie von der Nichtlinearität eines zusätzlichen Galvanometerverstärkers.

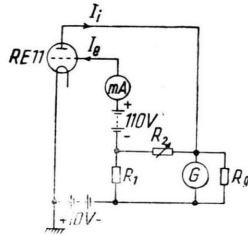


Abb. 1. Ionisationsmanometer in Brückenschaltung.

Die 10 V-Batterie liegt in unserer Schaltung nicht wie üblich an der Plattenelektrode, sondern zur Vermeidung von Influenzstörungen an Erde. Eine Empfindlichkeit des Widerstandes R_2 gegen Handkapazität, die sich bei Werten $> 10^5 \Omega$ bemerkbar macht, kann durch kapazitive Erdung oder Abschirmung beseitigt werden. — Mit einer Meßröhre RE 11, mit $R_1 = 3 \Omega$ und $R_2 = 10^3 \dots 10^5 \Omega$ wurde ein Druckbereich von etwa $10^{-3} \dots 10^{-5}$ Torr (Luft) überstrichen. Bei absicht-

lichen, starken Emissionsänderungen zeigte sich, daß der Ionenstrom nicht exakt proportional mit dem Elektronenstrom anstieg, sondern um 2 % zu stark. Bei einer zu besonderen¹ Zwecken benutzten Meßröhre mit ebener Elektrodenanordnung war die Abweichung von der Proportionalität stärker und in entgegengesetzter Richtung.

Diese Abweichungen dürften auf Temperatur- oder Raumladungsänderungen beruhen. Die beobachtete, geringe Restabhängigkeit des Nullabgleichs von Emissionsschwankungen kann jedoch unterdrückt werden, indem derjenigen Röhrenstrecke (Kathode-Gitter oder Gitter-Platte), deren Strom die stärkere Relativschwankung zeigt, ein Ohmscher Widerstand entsprechender Größe parallelgeschaltet wird¹.

Wird die Brücke abgeglichen, und tritt sodann bei konstantem Elektronenstrom eine kleine Änderung des Ionenstromes auf, so fließt diese nahezu in voller Höhe durch das Galvanometer, falls dessen Innenwiderstand $\ll R_2$ ist. Sollen kleine Druckänderungen rasch gemessen werden, etwa bei einem Lecksuchgerät, bei der Beobachtung von Saugleistungsschwankungen von Diffusionspumpen oder ähnlichen Aufgaben, so kann man demnach auf ungefähren Nullabgleich einstellen und die Änderungen des Galvanometerausschlages ablesen. In diesem Fall verbindet die Schaltung die Genauigkeit der Nullmethode mit dem Vorteil einer direkten Skalenablesung.

¹ J. W. Hiby, K. G. Müller u. M. Pahl, Z. Naturforsch. **9a**, 547 [1954].

Über natürliches Technetium

Von Wilfrid Herr

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. **9a**, 907—908 [1954]; eingeg. am 8. Oktober 1954)

Technetium ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem Mn und dem Re. In analytischer Hinsicht zeigt es mehr Neigung, mit dem Re zu gehen. Da das Tc eine große Vielfältigkeit in seinen Wertigkeiten aufweist, ist sein geochemisches Verhalten nicht leicht zu übersehen. Die Suche in einem besonders Re-reichen Mineral schien jedoch aussichtsreich zu sein¹. Für eine Untersuchung, die die anomale Isotopenzusammensetzung eines Os aus Re-reichen Mo-Glanzen zeigen konnte^{2,3}, waren uns Mo-Mineralien von außergewöhnlich hohem Re-Gehalt bekannt geworden⁴. Diese über den Mineralhandel bezogenen Erze, deren sehr verschiedene Fundorte mit Norwegen (Arendahl, Flekke-Fjord und Lofoten) und Südafrika angegeben waren, wurden auf ihren Re-Gehalt analysiert und

vereinigt. Wir erhielten auf diese Weise 370 g Mo-Glanz mit 0,3 % Re. Das Erz wurde vorwiegend über HClO_4 -Destillation sowie über den Aufschluß mit rauch. HNO_3 aufgearbeitet. In der Annahme, daß sich Spuren von natürlichem Tc im Material vorfinden würden, wurde, um Substanzverluste zu vermeiden, von vornherein ein wenig künstlich radioaktives Tc als Tracer zugegeben, mit dem sich alle weiteren Operationen überwachen ließen. Re und begleitendes Tc wurden mit Tetraphenylarsoniumchlorid ausgeschieden, und danach wurde das Re durch oft wiederholte Destillation aus HClO_4 und H_2S -Fällung aus 9-n. HCl möglichst weitgehend entfernt. Es zeigte sich jedoch, daß die Substanzmenge nicht ausreichte, um den beabsichtigten chemischen Nachweis auf Tc über charakteristische UR-Spektren des Tc-Phthalocyanins zu erbringen. Mit dem Tc-Phthalocyanin⁵ gelang die chemische Trennung künstlicher Tc-Isomere, doch soll davon an anderer Stelle berichtet werden.

Um den Nachweis kernphysikalisch zu führen, wurde nun die der Tc-Chemie gehorchende Fraktion des

¹ G. E. Boyd, Rev. Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.) **12**, 70 [1951].

² W. Herr, H. Hintenberger, H. Voshage, Phys. Rev., **95**, 1691 [1954].

³ H. Hintenberger, W. Herr, H. Voshage, Phys. Rev., **95**, 1690 [1954].

⁴ W. Geilmann, Neues Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1945—1948, Abt. A Heft 1—4, S. 3—9.

Herrn Prof. W. Geilmann, der von früheren Untersuchungen her solche Erze in Besitz hatte, sage ich für die freundliche Überlassung eines großen Teiles des Materials meinen besonderen Dank.

⁵ W. Herr, Z. Naturforsch. **9a**, 180 [1954].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(praktisch gewichtslosen) Präparates an 1 mg Cu als Träger isoliert und dieses im Harwell-Uranmeiler einem intensiven Neutronenbombardement ausgesetzt. Tc hat eine große Anzahl von Isotopen. Besonderes Interesse hat hier das Isomer $^{99}\text{Tc}^m$ mit 6 h Halbwertszeit⁶. Falls eine solche HZ in dem Cu-Präparat vorgefunden wird, deutet dies darauf hin, daß das $^{99}\text{Tc}^m$ durch Neutronen-Einfang aus dem bisher nicht bekannten ^{98}Tc entstanden ist. Allerdings müssen wir sicher sein, daß das Präparat Mo-frei ist, denn auch

auf dem Weg über $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo} \xrightarrow[67\text{ h}]{\beta^-} ^{99}\text{Tc}^m$ kann das 6-h-Tc entstehen. Der Wirkungsquerschnitt dieser Mo-Reaktion ist aber sehr klein. Blindversuche ergaben, daß mit einer Menge von 1,1 mg Mo (einer vergleichsweise großen Quantität) unter gleichen Bedingungen der Aufarbeitung und Messung nur eine sehr schwache $^{99}\text{Tc}^m$ -Aktivität entstand. Obgleich die chemische Reinigung die Anwesenheit von Mo in der Probe ausschloß, trat dennoch die 6 h-Halbwertszeit

guter Genauigkeit eine HZ von 6 h zu erkennen (II und III). Diese Strahlung kann mit großer Wahrscheinlichkeit einem unwägbaren $^{99}\text{Tc}^m$ zugeschrieben werden, zumal die Härte der γ -Strahlung, die hier am einfachsten durch das Verhältnis der Intensitäten bei 1000 und bei 5000 mg/cm² Blei beschrieben wird, mit der einer reinen $^{99}\text{Tc}^m$ -Strahlung identisch ist. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß sehr kleine Mengen ^{98}Tc in diesen Erzen vorkommen. Die Schwierigkeit der analytischen Aufgabe lag darin, das noch immer in Spuren gegenwärtige und infolge seines hohen Wirkungsquerschnittes sehr aktiv werdende Re abzutrennen. Dies wurde durch mehrfach wiederholte H₂S-Fällungen und durch Phthalocyaninkomplexversuche (mit Cu als Träger) zu erreichen versucht. Tc bildet — im Gegensatz zu Re — diesen Komplex bereitwilligst.

Es lag nahe, die Frage nach der Stabilität des natürlichen Tc zu stellen. Im gleichen Erz wurde neben einer relativ großen Menge Os², welches sich als ein reines Isotop der Masse 187 erwies³, noch eine sehr kleine

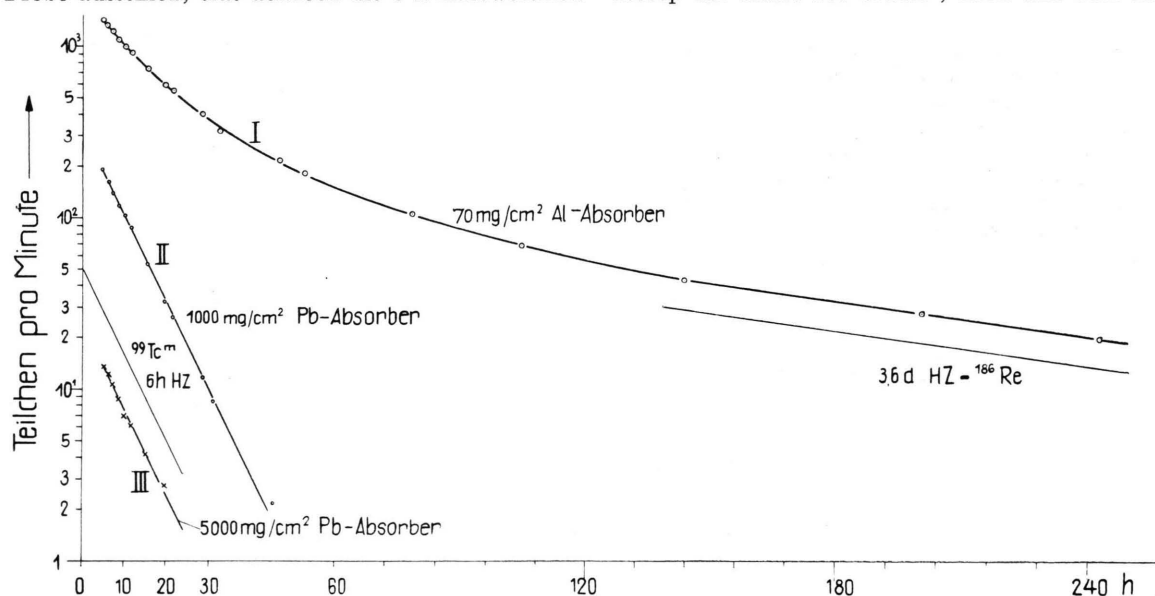


Abb. 1. Zeitlicher Abfall einer auf Element 43 aufgearbeiteten Substanzprobe aus einem Mo-Mineral.

auf. Kurve I in Abb. 1 gibt die Abfallskurve des 9 Stdn. lang im pile (Neutronenfluß $1,2 \cdot 10^{12} \text{ N/cm}^2/\text{sec}$) aktivierten und bei 70 mg/cm² Al Absorber gemessenen Präparates wieder. Daß die Kurve nicht-logarithmisch verläuft und schließlich die ^{186}Re -Aktivität auftritt, zeigt, daß in der für die weitere chemische Reinigung zur Verfügung stehenden Zeit eine vollständige Entfernung des radioaktiven Re nicht erreicht wurde.

Die Kurven II und III zeigen den Aktivitätsabfall durch Blei hindurch gemessen, wobei die weiche Strahlung herausfiltriert wird. Hier ist von Anfang an mit

Menge an Ruthenium gefunden. Nach geochemischen Gesichtspunkten sollten Os und Ru in Molybdänglanzen nicht zu erwarten sein. Erste Neutronen-Aktivierungsexperimente weisen darauf hin, daß die Isotopenzusammensetzung dieses Ru nicht normal ist. Das läßt die Deutung zu, daß ^{98}Tc β^- -instabil ist und in stabiles ^{98}Ru übergeht, bzw. zum größten Teil bereits übergegangen ist. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Herrn Prof. F. A. Paneth danke ich für sein Interesse und für seine Unterstützung; Herrn Dr. H. Seligman, A.E.R.E., Harwell, der mir entgegenkommenderweise die Durchführung der Versuche in Harwell gestattete, sowie Herrn Dr. G. B. Cook, in dessen Laboratorium die Messungen durchgeführt wurden, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

⁶ G. T. Seaborg u. E. Segrè, Phys. Rev. **55**, 808 [1939].